

**COLOR IMAGE PICKUP DEVICE AND COLOR PHOTORECEPTOR DEVICE**

**Publication number:** JP2003332551

**Publication date:** 2003-11-21

**Inventor:** IWASAKI TATSUYA

**Applicant:** CANON KK

**Classification:**

**- international:** H01L27/146; H01L27/14; H01L31/08; H01L31/10;  
H01L51/10; H01L51/42; H04N5/335; H04N9/07;  
H01L31/10; H01L27/146; H01L27/14; H01L31/08;  
H01L31/10; H01L51/05; H01L51/42; H04N5/335;  
H04N9/07; H01L31/10; (IPC1-7): H01L27/146;  
H01L27/14; H01L31/08; H01L31/10; H01L51/10;  
H04N5/335; H04N9/07

**- european:**

**Application number:** JP20020132861 20020508

**Priority number(s):** JP20020132861 20020508

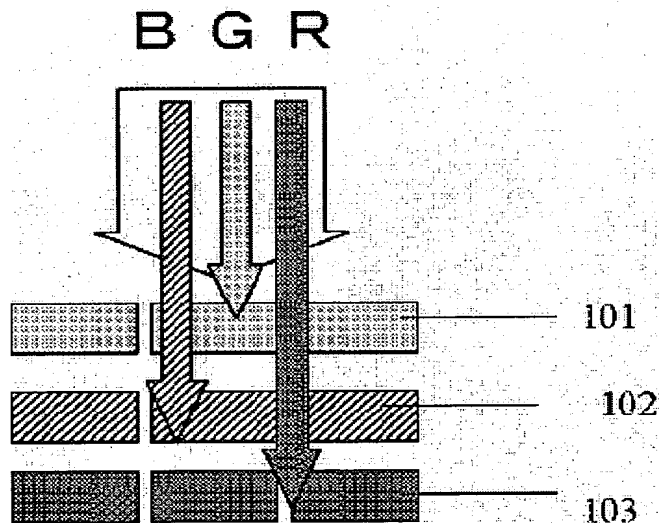
**Report a data error here**

**Abstract of JP2003332551**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image pickup device and a photoreceptor device which exhibit high sensitivity and high color separability without a false color.

**SOLUTION:** The image pickup device has a first photoreceptor 101 for detecting light in a first wavelength band and a second photoreceptor 102 for detecting light in a second wavelength band. At least a part of the incident light is received by the second photoreceptor 102 after it has passed through the first photoreceptor 101. The central wavelength of the first wavelength band is longer than the second central wavelength.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-332551

(P2003-332551A)

(43) 公開日 平成15年11月21日(2003. 11. 21)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L 27/146		H 0 4 N 5/335	U 4 M 1 1 8
27/14		9/07	A 5 C 0 2 4
31/08		H 0 1 L 27/14	A 5 C 0 6 5
31/10			D 5 F 0 4 9
51/10		31/08	T 5 F 0 8 8
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-132861(P2002-132861)

(22) 出願日 平成14年5月8日(2002. 5. 8)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岩崎 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

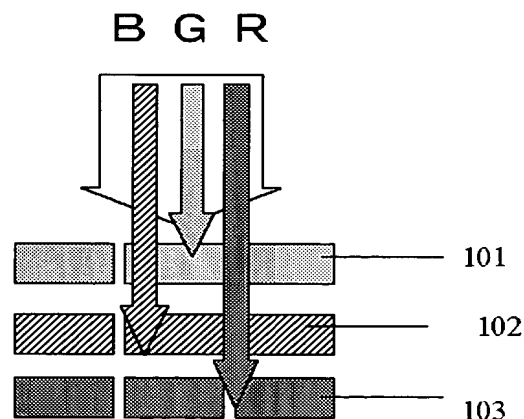
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラー撮像素子及びカラー受光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 感度が高く、色分離能に優れ、偽色のない撮像素子及び受光素子を提供する。

【解決手段】 第1の波長域の光を検出する第1の受光部101と第2の波長域の光を検出する第2の受光部102を有した撮像素子であって、入射光の内の少なくとも一部の光が第1の受光部101を透過後に第2の受光部102で受光されるように構成されており、第1の波長域の中心波長が第2の中心波長よりも長いことを特徴とする。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の波長域の光を検出する第1の受光部と第2の波長域の光を検出する第2の受光部を有した撮像素子であって、入射光の内の少なくとも一部の光は第1の受光部を透過後に第2の受光部で受光される構成を有し、前記第1の波長域の中心波長が前記第2の中心波長よりも長いことを特徴とする撮像素子。

【請求項2】 第1の波長域の光を検出する第1の受光部と、第2の波長域の光を検出する第2の受光部と、第3の波長域の光を検出する第3の受光部を有した撮像素子であって、入射光の内の少なくとも一部の光は第1の受光部を透過後に第2の受光部または第3の受光部で受光される構成を有し、前記第1の波長域の中心波長は、前記第2の波長域の中心波長と前記第3の波長域の中心波長の間にあることを特徴とする請求項1に記載の撮像素子。

【請求項3】 前記第1の受光部の量子効率曲線は波長500～600nmの範囲内に極大値を有することを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の撮像素子。

【請求項4】 前記第1の受光部の量子効率曲線が、波長500～600nmの範囲内に極大値を有し、波長450nm及び波長650nmの透過率が共に50%以上であることを特徴とする請求項3に記載の撮像素子。

【請求項5】 前記第1の受光部は有機半導体から構成されることを特徴とする請求項1に記載の撮像素子。

【請求項6】 前記有機半導体の移動度は0.001から1cm<sup>2</sup>/Vsの間にあることを特徴とする請求項5に記載の撮像素子。

【請求項7】 前記第1の受光部は有機半導体からなる受光部であり、前記第2及び第3の受光部はシリコン基板内に形成された受光部であることを特徴とする請求項1に記載の撮像素子。

【請求項8】 前記第1の波長域の中心波長が、前記第2の波長域の中心波長よりも長いことを特徴とする請求項7に記載の撮像素子。

【請求項9】 第1の受光部の量子効率曲線は波長500～600nmの範囲内に極大値をする請求項7又は8に記載の撮像素子。

【請求項10】 前記第2の受光部と前記第3の受光部を、シリコン基板内の深さの異なる位置に配置することを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の撮像素子。

【請求項11】 前記第2の受光部はシリコン基板の表面から約0.15ミクロンの深さに配置し、前記第3の受光部はシリコン基板の表面から約1.5ミクロンの深さに配置することを特徴とする請求項10に記載の撮像素子。

【請求項12】 前記第1の受光部及び前記第2の受光部で検出された信号は、シリコン基板に配された増幅器によって信号増幅がなされることを特徴とする請求項7

2

から11のいずれかに記載の撮像素子。

【請求項13】 前記第1の受光部及び前記第2の受光部で検出された信号は、シリコン基板に配された電荷転送部によって電荷転送がなされることを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の撮像素子。

【請求項14】 前記有機半導体はメロシアンニンであることを特徴とする請求項5に記載の撮像素子。

【請求項15】 青色の受光部、緑色の受光部及び赤色の受光部が積層された構成を有し、光入射側の第1の受光部が前記緑色の受光部であることを特徴とする請求項2に記載の撮像素子。

【請求項16】 前記緑色の受光部は緑色を吸収して赤色光と青色光を透過し、該赤色光と青色光は前記第2及び第3の受光部で受光されることを特徴とする請求項2に記載の撮像素子。

【請求項17】 第1の波長域の光を検出する第1の受光部と第2の波長域の光を検出する第2の受光部を有した受光素子において、入射光の内の少なくとも一部の光は第1の受光部を透過後に第2の受光部で受光されるように構成されており、第1の波長域の中心波長が第2の中心波長よりも長いことを特徴とする受光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー撮像素子、受光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の受光素子には、結晶シリコン、アモルファスシリコン、GaAsなどの化合物半導体のp-n接合あるいはp-i-n接合を用いる素子が一般に用いられている。また、これらの受光素子をピクセルとしてアレイ化した微小チップは撮像素子としてCCDやCMOSセンサ（たとえばIEEE Transact ion on Electron Devices V o l 4 1 , 4 5 2 ( 1 9 9 4 ) ）などがあげられる。また、アモルファスシリコンを受光素子に用い、薄膜トランジスタ（以下TFTと略す）とともに大面積の基板に形成し、情報源と等倍の光学系で読み取るいわゆる密着型センサが挙げられる。一画素に一つの受光素子に対応させて2次元状に配列して面型の撮像素子としたり、1次元に配列してラインセンサとして用いられる。このような撮像素子は、イメージカメラ、複写機、ファクシミリなど種々な方面に使用される。

【0003】従来のカラーの撮像素子の概念図を図7に示す。従来例においては、色分離には特定の波長領域の光を透過するカラーフィルタを配するのが一般的である。すなわち、図7に示すように、CCDやCMOSセンサ702の上部にカラーフィルタ701を配する。カラーフィルタとしては、3原色である赤色（レッド（以下R））、緑色（グリーン（以下G））、青色（ブルー（以下B））の原色フィルタを配する例や、補色フィル

(3)

3

タとしてシアン、マゼンダ、イエロー、グリーンに色分解する単板方式があげられる。

【0004】また、高画質向けにおいては、多板方式として、色分解プリズムにより色像を分解し3枚ないしは4枚の撮像素子を用いる多板用いる方式が挙げられる。たとえば、入射光をプリズムを用いて色分解した後、R、G、Bの3色に対してそれぞれCCDを配置する例や、さらに解像度を高めるためにG用CCDを2枚採用した4板式の構成も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、単板方式においては、課題として、

1) 光の一部がカラーフィルタで吸収されるために感度が落ちる。たとえば赤のフィルタを通過することで、青と緑をカラーフィルタ内で損失してしまい、最大で1/3の光しか利用していない。

2) RGBの3色を異なる位置で検出するために色分離が起こり、偽色が生じることがある。また、偽色の課題を回避するために光学的ローパスフィルタを必要とし、ここでも光の損失が生じる。

【0006】一方で、多板方式においては、高精度なプリズムや色分離膜（ダイクロイックミラー）を必要とし、高度な位置合わせ技術を必要とすることで、コストが高くなることや、装置が大きくなってしまふこと、さらには、プリズムをはじめとした光学素子で光を損失してしまうことなどの課題がある。

【0007】偽色の解決に向けて、積層型のイメージセンサの構成が挙げられる。すなわち、異なる色に感度を有した受光素子を積層することができれば、同一の（平面）位置で受光して色分離できるため、受光位置の違いによる偽色の問題を回避できる。

【0008】積層型イメージセンサとしてはUSP No. 5965875に1例が開示されている。この構成は、Siの吸収係数の波長依存性を利用して、積層された受光部を有し、その深さ方向で色分離をおこなう構成である。

【0009】この撮像素子は、偽色に対しては有効であるが、Si中の光進入深さによっているために、積層された各受光部で検知するスペクトル範囲がブロードであり、色分離が不十分であるという問題がある。すなわち、長波長（例えば赤）の光は短波長を検出する（たとえば青の）受光部でも吸収されるし、逆に短波長（例えば青）の光は、長波長の光を検出する（たとえば赤の）受光部でも吸収されるからである。このことは、実質的に信号に変換される光の量が小さくなり、感度が低くなることなどの問題がある。また、各受光部のP-N接合の深さを設計することで、ある程度の色分離を制御可能であるが、感度と色分離がトレードオフの関係になり、色分離を高めようとする感度が低くなってしまふなど、その設計には制限が大きい。また、特に、視感度の

4

高い緑に対しての感度を高くしにくいという課題を有していた。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記を鑑み、本発明の目的は、感度が高く、高度な色分離能力を有し、偽色がない撮像素子を提供することにある。

【0011】すなわち本発明は、第1の波長域の光を検出する第1の受光部と第2の波長域の光を検出する第2の受光部を有した撮像素子において、入射光の内の少なくとも一部の光は第1の受光部を透過後に第2の受光部で受光する構成を有し、第1の波長域の中心波長が第2の中心波長よりも長いことを特徴とする撮像素子である。

【0012】また本発明は、第1の波長域の光を検出する第1の受光部と第2の波長域の光を検出する第2の受光部と第3の波長域の光を検出する第3の受光部を有した撮像素子において、入射光の内の少なくとも一部の光は第1の受光部を透過後に第2の受光部もしくは第3の受光部で受光する構成を有し、第1の波長域の中心波長が第2の波長域の中心波長と第3の波長域の中心波長の間にあることを特徴とする撮像素子である。

【0013】特に本発明の撮像素子では、第1の受光部の量子効率曲線は波長500～600nmの範囲内に極大値を有すること、つまり実質的に緑色を受光することを特徴にしている。

【0014】また本発明の構成上の特徴として、第1の受光部は有機半導体を有しており、その移動度は0.001から1cm<sup>2</sup>/Vsの間にあることを特徴とする撮像素子である。

【0015】また、第1、第2及び第3の受光部が積層されており、第1の受光部は有機半導体からなり、第2及び第3の受光部はシリコン基板内に形成されたことを特徴とする撮像素子である。

【0016】特にその構成に関して、第2の受光部と第3の受光部を、シリコン基板内の深さの異なる位置に配して、進入する光の進入深さによって色分離することを特徴としている。

【0017】また本発明の別な特徴は、前記有機半導体がメロシアンであることを特徴とする撮像素子である。

【0018】さらにより具体的には、RGBの各色の受光部が積層された撮像素子において、入射光に対する第1の受光部が緑色の受光部であることを特徴とする積層型撮像素子である。

【0019】

【発明の実施の形態】図1に示す本発明の撮像素子の代表的な構成を用いその作用を説明する。撮像素子は、赤、青、緑に対して感度を有する受光部101、102、103を積層した積層型色分離撮像素子である。まず、積層型の構造により、同一の面内位置で各色を検出

(4)

5

するため、第1の作用として、偽色がないという効果がある。偽色は、ナイキスト周波数より高い空間周波数の画像成分がナイキスト周波数以下の領域に折り返されることにともなう偽信号で、折り返し歪み (a l i a s i n g) と呼ばれる。折り返し歪みの多い信号から画像を組み立てると、いわゆるモアレが生じてしまうものである。

【0020】他にも、従来のカラーフィルタを用いた場合、赤、青、緑の3つの受光部（ピクセル）で一つの画素を構成するが、積層型では一つの受光部で一つの画素を構成するため、受光部の面積を大きく取れる。すなわち、同一サイズの受光部を適用した場合には、色の数（たとえばRGBであれば3つ）の分だけ、解像度が高いことになる。これにより、解像度が高い撮像素子や、大きな開口率を有した撮像素子を実現することができる。すなわち、同一の精細度で作製した場合でも、より高精細の画像を撮像素子とすることができる。さらに、カラーフィルタや光学的ローパスフィルタをはじめとする光学部品が必要なくなるという作用もある。

【0021】本発明においては、さらに、受光部の第1層に、緑色光の受光部を配することに特徴がある。このような構成を実現するために、緑色光の受光部においては、その吸収スペクトルが図2に示したような、緑色域に極大値を有するものを適用する。すなわち、緑の受光部は、赤、青の光を透過することができる。このような受光部を実現するための手段として、有機半導体材料を受光部に適用することが挙げられる。このような緑を第1層に配した積層構造により、視感度の高い緑に対しての感度が高い撮像素子とすることができる。また、前述のUSP5965875に示されるSiの吸収係数の波長依存を用いている方式に比べて、色純度及び感度を高くすることができる。特にこの例においては、緑の感度を高くしようとすると、色純度や赤や青の感度を著しく損なうという欠点があるが、本発明においては、緑の感度が高く、赤、青も十分色分離可能な撮像素子とすることができる。

【0022】また、前述の多板方式の撮像系に比べると、撮像素子が一つですむことや、高精度な色分解プリズム、ダイクロイックミラーなどが必要なくなるため、小型化、低コスト化という作用がある。

【0023】以下、本発明の撮像素子について、詳しく説明する。

【0024】＜撮像素子の構成＞図1は本発明の撮像素子の構成を説明する模式図である。図において101は第一の受光部、102は第二の受光部、103は第三の受光部である。それぞれの受光部は検出する波長スペクトル範囲が異なる。たとえば好ましい例の一つとして、緑が第1層に配置されていることであり、また入射光に対して、緑、青、赤の順番に積層された受光部が2次元平面に配列した撮像素子である。

6

【0025】すなわちここで述べる撮像素子は、第1の受光部で第一の波長域（緑）を検出し、第2の受光部で第2の波長域（青）を検出し、第3の受光部では第3の波長域（赤）を検出する。この際、たとえば、青としては波長400～500nm程度、緑としては波長500～600nm程度、赤としては波長600nm程度以上の光を検出することが好ましい。また、第1の受光部は、緑を吸収するが、赤及び青にたいしては十分な透過率を有すること、第2の受光部は、青を吸収するが、赤に対しては十分な透過率を有することが好ましい。すなわち、好ましくは、受光部が図2に示すように、受光する光に対して極大値を有した吸収スペクトルを持つことが好ましい。このような吸収スペクトルを有し、かつ導電性を示す材料として有機半導体材料を適用することが好ましい。赤、青、緑の受光部ともに図2のような理想的な吸収スペクトルを示す場合は、積層の順序はこだわらないが、そうでない場合には、緑の受光部を最上面に配した構成を採用することによって、視感度の高い緑における感度が高い撮像素子とすることができ、好ましい。

【0026】図3に、検出される波長域301、極大302、中心波長303、極大を示す波長304を記した。縦軸は、入射された光子数のうち、電気に変換される光子の割合を示す量、すなわち量子効率である。ここで波長域は受光部で検出される光の波長の範囲であり、その波長の範囲の中心値を示すのが中心波長である。（理想的に、吸収された光が全て電気に変換されたとすれば、量子効率曲線は吸収スペクトルと同様な形状を有するが、実際はキャリアの損失などで、形状が異なる場合がある。）

本発明における第1、第2、第3の各受光部の具体的な配置例と401、402、403の各吸収スペクトルの関係を図4a)～d)に示す。それぞれの受光部の吸収スペクトルは、それぞれ、互いに交代しても良い。

【0027】図4(a)は2つの受光部を配し、それぞれが色に対応してピークを有した量子効率曲線を持つ例である。

【0028】図4(b)は3つの受光部を配し、それぞれが色に対応してピークを有した量子効率曲線を持つ例である。これらは、各スペクトルが分離されており理想的な場合である。

【0029】図4(c)は、3つの量子効率曲線に重なりを有する場合の例である。

【0030】このような場合、中央にスペクトルを有する受光部を第1の受光部として、入射光に対して第1層に適用することで、第2と第3の入射光に対して十分な色分離が可能となる例である。図4d)は第1の受光部がピーク構造を有し、第2、第3の受光部は単調な吸収スペクトルを有し、それらが重なりを有する例である。

この例は、後述の第1の受光部に有機半導体の受光部、

(5)

7

第2、第3には、同一の材料、たとえばシリコンの受光部を配した場合に対応する。

【0031】＜積層構成＞積層の色分離の構成例はこれに限られるわけではなく、図6のように、さまざまな積層構成をとることができる。撮像素子として、R、G、B、の三原色の受光素子を積み上げられた構成としては、図6(a)に示すような構成をとることが考えられる。この中でも、緑を第1層に配置することが、視感度の高い緑における感度を高くすることができ、好ましい。

【0032】他にも図6(b)のように、赤と青の受光素子が配列したイメージセンサの上に、緑の受光素子を配する例、緑、青、赤の順番に積層されたピクセルが2次元配列した撮像素子などが考えられる。

【0033】＜ハイブリッド構成について＞また、電荷転送(CCD)やスイッチとしては、SiトランジスタやアモルファスSiのTFT、有機TFTなどを用いることができる。Siトランジスタについては、既存技術のCCD技術やCMOS技術を用いることができ、高速で安定した駆動を実現できるので好ましい。一方で、アモルファスSiや有機半導体からなるTFTを用いることで、大面積の撮像素子を実現することができる。

【0034】SiトランジスタやアモルファスSi-TFTを用いる際には、信号読み出しとともに、受光素子にもSiを用いることは、技術整合に観点から好ましい。さらには、信号読み出しとともに、受光素子にもSiを用いたハイブリッド型の撮像素子は、技術整合に観点から好ましい。

【0035】上述のように最上層の緑の受光部に有機半導体を適用することが好ましいことことから、有機半導体とシリコンのハイブリッド構成(有機受光素子とシリコンの受光素子とシリコンのトランジスタによる構成)が好ましい。特に、緑の最上部受光部に有機半導体を適用し、青、赤に対してはシリコンにおける光吸収長の差を用いて色分離する構成は、最も好ましい構成の一つである。このような構成により、感度が高く、十分な色分離能を有し、安定した駆動を実現できる。他にも、青と赤を有機で受光し、緑をSiで受光する例や、赤、緑、青、すべてを有機半導体を用いる例などの積層構成が考えられる。

【0036】撮像素子として、上述のようにR、G、B、の三原色の受光素子を積み上げた構成を説明したが、2層(2色)や、4層(4色)以上であってもかまわない。たとえば図6(b)に示すように、緑の受光素子の上に赤の受光素子と青の受光素子を配列した例、配列した赤と青の受光素子の上に緑の受光素子を配する例、配列した緑と青の受光素子の上に赤の受光素子を配する例を配列した例などが挙げられる。

【0037】＜信号読み出し方式＞撮像素子においては、光電変換機能を有した受光素子と、変換された信号

8

の蓄積機能、蓄積された信号の読み出し機能や、画素位置の選択機能などを有する。

【0038】受光部で光/電気変換された信号電荷もしくは信号電流は、受光部そのものもしくは付設されたキャパシタで蓄えられる。蓄えられた電荷は、いわゆる電荷結合素子(CCD)や、X-Yアドレス方式を用いたMOS型撮像素子(いわゆるCMOSセンサ)の手法により、画素位置の選択とともに読み出される。CCDを適用した転送読み出し方式として、画素の電荷信号を転送スイッチにより、アナログシフトレジスタに転送する電荷転送部を有しており、レジスタの動作で信号を出力端に準じ読み出す方法が挙げられる。ラインアドレス(line address)型、フレーム転送(frame transfer)型やインターライン転送(interline transfer)型、フレームインターライン転送(frame interline transfer)型方式などが挙げられる。また、CCDには2相構造3相構造や4相構造、さらには埋め込みチャンネル構造などが知られるが特に、こだわらず任意の構造を適用できる。

【0039】他には、アドレス選択方式として、1画素づつ順次マルチプレクサスイッチとデジタルシフトレジスタで選択し、共通の出力線に信号電圧(または電荷)として読み出す方式が挙げられる。2次元にアレイ化されたX-Yアドレス操作の撮像素子がCMOSセンサとして知られる。これは、X-Yの交点に接続された画素に儲けられたスイッチは垂直シフトレジスタに接続され、垂直搬走査シフトレジスタからの電圧でスイッチがオンすると同じ行に儲けられた画素から読み出された信号は、列方向の出力線に読み出される。この信号は水平走査シフトレジスタにより駆動されるスイッチを棟して順番に出力端から読み出される。

【0040】出力信号の読み出しには、フローティングディフュージョン検出器や、フローティングゲート検出器を用いることができる。また画素部分に信号増幅回路を設けることや、相関二重サンプリング(Correlated Double Sampling)の手法などにより、S/Nの向上をはかることができる。

【0041】信号処理には、ADC回路によるガンマ補正、AD変換機によるデジタル化、輝度信号処理や、色信号信号処理を施すことができる。色信号処理としては、ホワイトバランス処理や、色分離処理、カラーマトリックス処理などが挙げられる。NTSC信号に用いる際は、RGB信号をYIQ信号の変換処理を施すことができる。

【0042】＜受光素子＞次に、撮像素子に適用する受光素子について説明する。

【0043】前述のように、撮像素子においては、受光部(受光素子)において入力光を電気信号に変換し、その信号を読み取ること撮像が行われる。受光素子には、

50

(6)

9

光導電効果や光起電力効果を用いることができる。構成としては、光伝導型、p-n接合型、ショットキー接合型、PIN接合型、MSM（金属-半導体-金属）型の受光素子やフォトトランジスタ型の受光素子を適用することが挙げられる。

【0044】受光素子を構成する材料としては、Si、a-Si、CdS、ZnS、Se、SeTeAs、ZnSe、GaAsなどの無機半導体材料や、任意の有機半導体材料を用いることができる。

【0045】先に述べたように、特に、吸収スペクトルとして、図2に示すようにピークを有した受光素子を適用することで、感度と色分解に優れた撮像素子とすることができる。特に、緑の受光素子の吸収スペクトルとして図2に示すようにピークを有した受光素子を適用することで、赤、青に対しても感度が高く、色分解にも優れた撮像素子とすることができることを先に述べた。一般的な無機半導体材料は図8のような吸収スペクトルを有するために、図2のような吸収を示す材料として有機材料（有機半導体材料）を適用することが好ましい。

【0046】以下においては、特に有機半導体を用いた受光素子について説明する。上述のように有機半導体材料としては、入射光に対して吸収ピークを持つ材料を適用することが好ましい。

【0047】例えば以下に示す化合物が好適である。ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ピレン、に代表されるアセン類、およびその誘導体。ポリアセチレン誘導体、チオフェン環を有するポリチオフェン誘導体、ポリ（3-アルキルチオフェン）誘導体、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ベンゼン環を有するポリフェニレン誘導体、ポリピリジン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリキノリン誘導体等の共役高分子化合物。ジメチルセキシチオフェン、クオータチオフェンに代表されるオリゴマー。銅フタロシアニン誘導体に代表される有機分子、トリフェニレン誘導体に代表されるディスコチック液晶、フェニルナフタレン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体に代表されるスメクチック液晶、ポリ（9,9-ジアルキルフルオレン-ビチオフェン）共重合体に代表される液晶ポリマー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0048】また、ここでいう有機半導体とは、広義にはキャリア（電子、ホール）の移動を利用できる有機材料であり、一般的な色素や顔料を含み、たとえば、ローダミンB、エオシン-Y、クマリンなどの色素材料を適用することもできるし、アゾ顔料やスクアリリウム顔料、アズレニウム顔料、フタロシアニン顔料などを適用することもできる。

【0049】受光層としては、これらの有機半導体材料、色素材料を混合したり、積層したりすることも可能

10

である。たとえば、受光スペクトルを制御した有機半導体（色素）材料と電気伝導度の優れた有機半導体材料を混合することなどが考えられる。

【0050】また、本発明で用いられる有機化合物半導体層はその電気伝導度を調整する為に適当なドーパントを含有していても良い。ドーパントの種類としてアクセプター性のI<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、ICl、BF<sub>3</sub>、PF<sub>5</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、FeCl<sub>3</sub>、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）、ドナー性のLi、K、Na、Eu、界面活性剤であるアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等があげられる。

【0051】図10は本発明の有機受光素子における一例を示す断面図である。

a) 受光層1002（有機半導体層）を上下の電極1001で挟んだ単層構成のもの、

b) は単層構成であるが電極をパターンングし光入射部を開口させたもの、

c) は2種類の有機半導体層を積層させた2層構成であり、たとえばp型の有機半導体1003とn型の有機半導体1004を積層し、pn型の受光素子とすることが挙げられる。

d) は3種類の有機半導体層を積層させた3層構成であり、たとえばp型の有機半導体1003とi型の有機半導体1005、n型の有機半導体1004を積層し、pin型の受光素子とすることや、それぞれの層を光吸収層をキャリア輸送層で挟んだ構造として用いることが挙げられる。

e) さらには、2種類のイオン化ポテンシャルや電子親和力の異なる有機半導体材料の多層に積層した多層構造1006のものである。

【0052】ただし、これら図10に示すものは、基本的な素子構成であり有機受光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機受光層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける。電子注入効率の良い電子注入層を陰極、電子輸送層界面に挿入する、など多様な層構成をとることができる。

【0053】またキャリア輸送層としては、電子輸送層としてアルミキノリノール錯体誘導体（代表例は、Alq3）などの材料、また、ホール輸送層6には、例えばトリフェニルジアミン誘導体（代表例は、α-NPDやTPD）などの材料が用いることができる。

【0054】受光層に適用する有機半導体材料としては、膜質に優れ、移動度が高いことがキャリア失活を低減することや高速応答の観点から好ましい。一方で伝導度を高めるために分子間結合を強めると、バンド幅が広がり、吸収スペクトルがブロードになる傾向が生じる。このような観点から、本発明者らが鋭意検討したところ、ピークを有した吸収係数と受光素子としての特性を満たすためには、移動度がある好ましい範囲にあることが好ましいことを見出した。なぜなら、移動度が高すぎ

(7)

11

ると、吸収スペクトルがブロードになる傾向があり、一方で低すぎると受光素子としての実用上応答が遅くなる傾向を示すからである。たとえば、本発明において、もっとも効果を発揮する緑を選択的に受光する受光素子において、450nm（青）や650nm（赤）の波長で十分な透過率（たとえば50%）を満たすためには、移動度が $10^{-6}$ から10程度が適当である。その中でも $10^{-3}$ から $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の範囲が特に好ましい。

【0055】有機受光素子において、有機化合物を含む層は乾式成膜法あるいは湿式成膜法により成膜される。乾式成膜法の具体的な例としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、MBE法等の物理気相成長法あるいはプラズマ重合等のCVD法が挙げられる。湿式成膜法としては、キャスト法、スピンコート法、ディッピング法、LB法等が用いられる。

【0056】受光層の厚みは、その吸収係数にも依存するが、 $10\mu\text{m}$ より薄く、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.001\sim 0.5\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化することが好ましい。

【0057】さらに本発明で用いられる電極は導電体であれば特に限定はされないが、例えばAl、Cu、Ti、Au、Pt、Ag、Cr等の金属材料、ポリシリコン、シリサイド、ITO（Indium Tin Oxide）、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の無機材料も好適であるが、ハイドロプされたポリピリジン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンに代表される導電性高分子および炭素粒子、銀粒子等を分散した導電性インク等を用いることができる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

【0058】有機受光素子の信号取り出しは、通常のシリコンの受光素子からの信号取り出しに準じた手法で行うことができる。たとえば、一定量のバイアス電荷を蓄積ダイオードに注入して（リフレッシュモード）おき、一定の電荷を蓄積（光電変換モード）後、信号電荷を読み出すことがあげられる。有機受光素子そのものを蓄積ダイオードとして用いることもできるし、別途、蓄積ダイオードを付設することもできる。信号電荷の読み出しには、前述のCCDやCMOSセンサの読み出し手法を適用することができる。

【0059】本発明の撮像素子で用いる基板としては、特に限定するものではないが、シリコン基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、が用いられる。

【0060】なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹

12

脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性プラスチック、金属などで素子部分をカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。この場合吸水性の高い物質をパッケージング内に存在させる事も可能である。

【0061】上述の積層された受光素子は、配列することで撮像素子として利用することができるだけでなく、単体としてカラー受光素子、光センサとしても利用可能である。

【0062】なお、上記は、本発明にかかる撮像素子、受光素子及び撮像素子を適用した撮像素子の一例を示したに過ぎず、本発明により得られた撮像素子、受光素子の用途はこれのみに限定されるものでないことは言うまでもない。例えば、構成要素のうち使用目的上必要のない機能に関わる回路は省いても差し支えない。またこれとは逆に、使用目的によってはさらに構成要素を追加してもよい。たとえば、将来的にはトランジスタに有機TFTとの構成も可能である。

【0063】

【実施例】以下に実施例をあげて、本発明を説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に限られるものではなく、上述の概念に含まれるものであれば、その構成、製法は、こだわらない。

【0064】（実施例1）本実施例においては、数値的な見積もりにより、図1に示す構成の撮像素子の優位性を示した例である。

【0065】図1に示すように、緑を検出する受光部101、青を検出する受光部102、赤を検出する受光部103の順番で積層された積層型撮像素子である。緑に吸収スペクトルのピークを有した有機半導体からなる受光部を、青と赤はシリコンからなる受光部をモデルケースとしている。青と赤は、シリコンにおける吸収長の違いを用いて分離がなされる。

【0066】ここで用いた構成は、第1の受光部は緑色の受光部であり、第2の受光部は赤色に対応する。

【0067】また例えば赤の光は、緑を検出する受光部を透過した後、赤の受光部で検出するように構成されている。

【0068】以下の計算モデルに従った結果を示す。

【0069】緑色の受光部の吸収スペクトルとして、カラーフィルタと類似形状の吸収スペクトルとして、中心波長 $0.55\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.03\mu\text{m}$ の正規分布を仮定し、赤と青はSiの積層型の受光素子を用いたモデル素子について計算した。この時シリコン基板における青、赤の受光部の配置深さは、Si表面から約 $0.15\mu\text{m}$ 及び約 $1.5\mu\text{m}$ とした。

【0070】一方で、比較例はシリコン基板の深さ方向で赤青緑の色分離を行うUSP No. 5965875に示す構成についての例である。この時シリコン基板に



(8)

13

おける青、緑、赤の受光部深さは、0.2  $\mu\text{m}$ 、0.6  $\mu\text{m}$ 、2.0  $\mu\text{m}$ とした。

【0071】このような系の光入射量及び色分離能力を見積もった結果を下表に示す。

【0072】

【表1】

	比較例	本実施例
青受光率	～38%	62%
緑受光率	～38%	100%
赤受光率	～38%	62%
青色分離度	～68%	91%
緑色分離度	～48%	100%
赤色分離度	～53%	80%

【0073】ここで、受光率とは、入射光の内、所望の色の光を受光部で吸収できる割合であり、たとえば、青の受光率とは、入射した青の光の内、青の受光部で受光できる割合である。

【0074】色分離度とは、受光部で吸収された光のうち、所望の色の光である割合であり、たとえば青の受光部で吸収される光の内の青も光の割合である。表からわかるように、緑を選択的に受光する受光素子を最上層に配置する本実施例の構成を適用することで、感度（表では受光率）、色分離に優れた撮像素子とすることができることがわかる。

【0075】（実施例2・比較例）本実施例においては実施例1に準じた構成のCMOSセンサ型の撮像素子を実現した例である。

【0076】実施例1と同様に、緑を検出する受光部、青を検出する受光部、赤を検出する受光部の順番で積層された積層型撮像素子である。

【0077】本実施例は、図5に画素部の概略構成を示すように、緑の受光部としてメロシアンからなる有機半導体の光吸収層を適用した有機受光素子を用い、赤と青はSiの受光部を用いた積層型撮像素子である。すなわち、緑は有機半導体からなる受光部501で吸収されると共に検知され、青はシリコン基板504における表面から浅い位置に設けた第2の受光部502で検知され、赤は、深い位置に設けた第2の受光部503で検知される。すなわち、赤と青を、シリコンにおける吸収係数の波長依存性を用いて、色分離がなされる。各受光部は、シリコン基板に設けられた増幅器505を介して読み出される。

【0078】まず、従来のCMOSセンサ作製手法に基づいて、シリコン基板に青の受光部（pn接合）と赤の受光部が積層された積層型シリコンイメージセンサを作製した。

【0079】n型のウェルを有したシリコン基板に定法のイオンドーピングにより、p型、さらにn型のウェルを形成することで、pn接合が積層された構造とした。

14

それぞれのpn接合が青、赤の受光部として働く。その深さは、0.15  $\mu\text{m}$ 、1.5  $\mu\text{m}$ とした。

【0080】その上に、メロシアンを用いて緑の有機受光素子を積層することで作製した。受光部には透明電極としてスパッタ法にて厚さ100nmの酸化亜鉛膜、真空蒸着により厚さ100nmのメロシアン膜、さらに、厚さ80nmのAg膜を成膜することで作製した。Ag膜は、受光部の中央に開口した形状にパターニングされている。

10 【0081】緑の受光素子は、各画素のシリコントランジスタに接続され、通常のCMOSセンサと同様な方式で読み出される。すなわち、X-Yの交点に接続された画素に届けられたスイッチは垂直シフトレジスタに接続され、垂直操走査シフトレジスタからの電圧でスイッチがオンすると同じ行に届けられた画素から読み出された信号は、列方向の出力線に読み出される。この信号は水平走査シフトレジスタにより駆動されるスイッチを棟して順番に出力端から読み出される。各画素には、4トランジスタの増幅器を設置した。

20 【0082】図9にメロシアニンの化学構造式と吸収スペクトルを示す。入射光のうち、緑の光はこの有機受光素子で吸収および検出され、後段のシリコンにおいて赤と青を分離することで、効果的な色分離が実現される。

【0083】一方で、比較例としてUSP No. 5965875に従って、深さ方向で赤、青、緑の色分離を行ったCMOSセンサを用意した。シリコン基板における青、緑、赤の受光部深さは、0.2  $\mu\text{m}$ 、0.6  $\mu\text{m}$ 、2.0  $\mu\text{m}$ とした。

【0084】本実施例の撮像素子は、偽色がなかった。

30 【0085】また比較例とし比較して、色分離と感度に優れた。特に、緑の感度および色分離能が高かった。比較例と比べると、赤の感度が1.1倍、青の感度が1.3倍、緑の感度が1.4倍であった。また、赤の色分離能は1.1倍、青の色分離能は1.3倍、緑の色分離能は1.6倍であった。

【0086】また、本実施例においてはCMOSセンサによる信号読みだしを行っているため、比較的低い電圧で駆動可能であり、消費電力が小さいという特徴がある。

40 【0087】（実施例3）本実施例は、最上層に緑の有機受光素子、その下層に青の有機受光素子、その下層にシリコンからなる受光素子を用いた例である。信号の読み取りには、赤は勿論のこと、青と緑もシリコン基板のCCDを用いて行う。CCDはインターライン型のCCDとした。

【0088】まず、一般的なCCDの作製手法に基づいて、シリコン基板に赤の受光部と電荷転送部を作製し、その上に、青、さらに緑の有機受光素子を実施例2と同様に積層することで作製した。青の受光素子の受光層にはDCM1、緑の受光層にはエオシンYを採用した。

50

(9)

15

【0089】受光部に、スパッタ法にて厚さ100nmの酸化亜鉛、真空蒸着法にて電子輸送層としてアルミニウムトリスキノリノール（以下、Alq3と記す）を膜厚50nm、青吸収層として厚さ100nmのDCM1、正孔輸送層として厚さ150nmのN,N'-ビス（3-メチルフェニル）-N,N'-ジフェニル（1,1'-ビフェニル）-4-4'-ジアミン（以下、TPDと記す）を真空蒸着法により蒸着した。さらに厚さ100nmのエオシンY、厚さ80nmのポリピリジン膜を成膜した。ポリピリジン膜は、受光部を開口した形状にパターンニングされている。TPD膜、ポリピリジン膜はアルミやW-Siなどの電極を介してシリコン基板の電荷蓄積部に接続された。

【0090】実施例の撮像素子は、偽色がなく、色分離と感度に優れた。特に、緑の感度が高かった。

【0091】また、本実施例においてはCCDによる信号読みだしを行っているため、比較的S/Nが高いという特徴がある。

【0092】（実施例4）本実施例は、図11にその画素部の概略断面図を示すように、ガラス基板1103上に、最上層に緑の有機受光素子1101、その下層に青と赤を吸収長の長さで色分離可能なa-Siからなる受光素子1102、さらにa-SiからなるTFT、キャパシタなど1104を配したカラーラインセンサの例である。

【0093】まずa-SiからなるTFTトランジスタを有したガラス基板を用意した。引き続き、p-i-n-i-p型のタンデム型a-Si受光素子を作製した。それぞれの厚さは下の層から順番に、80nm, 700nm, 180nm, 90nm, 10nmである。このa-Si受光素子は電圧を+2.5Vと-2.5Vに切り替えることで、上部、及び、下部のpin部での受光を切り替えることができる。a-Siは、PECVD（plasma enhanced chemical vapor deposition）法で製膜した。さらにその上に、緑の有機受光素子を作製した。

【0094】緑の有機受光素子は、受光部にスパッタ法にて厚さ100nmの酸化亜鉛膜を形成後、蒸着により厚さ100nmのメロシアン膜、及び電荷輸送層として厚さ1μmのTPD膜、さらに電極として厚さ80nmのAg膜を成膜することで作製した。Ag膜は、受光部の中央に開口した形状にパターンニングされている。Ag電極はアルミなどの電極を介してa-Siからなるキャパシタ、さらにはTFTへの接続される。それぞれの受光素子からの信号は、TFTを介して、アドレス選択方式で読み出された。

【0095】本実施例の撮像素子は、偽色がなく、色分離と感度に優れた。特に、緑の感度が高かった。

【0096】また、本実施例においてはa-Siを用いたTFTを用いた信号読みだしを行っているため、大面

16

積の撮像素子を実現できた。

【0097】（実施例5）本実施例は、最上層に赤の有機受光素子、その下層に緑の有機受光素子、その下層に青の受光素子を用いた受光素子の例である。

【0098】赤の吸収層の銅フタロシアニン、緑の吸収層にはローダミンB、青の吸収層においては、テトラセンを用いている。

【0099】石英基板の裏面上に透明電極として厚さ100nmのZnOを製膜後、厚さ200nmのテトラセン、厚さ150nmのTPD、厚さ150nmの銅フタロシアニン、厚さ200nmのAgを製膜した。

【0100】次に石英基板の表面の同位置に厚さ100nmのITO膜、厚さ100nmのローダミンB、さらに受光部開口を有した厚さ80nmのAg膜を製膜した。表面すなわち、光照射方向からみて、開口Ag/ローダミンB/ITO/石英基板/ZnO/テトラセン/TPD/銅フタロシアニン/Agと積層型受光素子である。表側のAgとITOに接続された電流計、裏面のZnOとテトラセンに接続された電流計、裏面のTPDとAg電極に接続された電流計からそれぞれ、緑、青、赤に対応した信号を取り出すことができる。

【0101】このような構成で赤、青、緑のそれぞれの光に対応して、それぞれ赤、青、緑の受光素子から信号をとりだすことができた。すなわち、カラー受光素子として機能することを確認した。

【0102】本カラー受光素子は、赤に対して感度が高く、色分離能力の高い積層型受光素子であった。また、表面に配した緑の受光素子は、緑に感度を有し、青（波長450nm）と赤（波長650nm）の光を50%以上透過し、実用上十分な特性を有していた。

【0103】このように第1層において視感度の高い緑色を受光し、後段のシリコン基板において波長の離れた青と赤の分離を行うために、青と赤の色分離も効果的に行え、撮像素子として十分な特性を有していた。

【0104】

【発明の効果】上述のようにして、本発明により、感度が高く、高度な色分離能力を有し、偽色がない撮像素子を実現できた。

【0105】本発明の撮像素子は、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ファクシミリ、スキャナー、複写機、X線イメージセンサをはじめとする任意の撮像素子に適用可能である。また、本発明の受光素子は、バイオセンサ、化学センサをはじめとする任意の光センサに適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の撮像素子の構成を示す模式図

【図2】本発明の受光部の吸収スペクトルの例を示す図

【図3】本発明の受光部の量子効率の例を示す図

【図4】本発明の第1、第2、第3の受光部の吸収スペクトルの組み合わせ例を示す図

(10)

17

【図5】本発明の撮像素子の画素部の構成例を示す断面模式図

【図6】本発明の撮像素子の受光部の積層構造の例を示す模式図

【図7】従来一般的な撮像素子を示す図

【図8】シリコンをはじめとする無機材料の吸収係数を示す図

【図9】メロシニンの化学構造式と吸収係数を示す図

【図10】有機受光素子の構成例を示す断面模式図

【図11】本発明の撮像素子の別な構成を示す概念図

【符号の説明】

101 第1の受光部

102 第2の受光部

103 第3の受光部

301 波長域

302 極大

303 中心波長

304 極大を示す波長

305 n型シリコン

306 p型シリコン

307 シリコン基板

401 第1の受光部の吸収スペクトル

18

402 第2の受光部の吸収スペクトル

403 第3の受光部の吸収スペクトル

404 第2 & 3の受光部の吸収スペクトル

501 有機半導体からなる第1の受光部

502 シリコンからなる第2の受光部

503 シリコンからなる第3の受光部

504 シリコン基板

505 トランジスタ、CCD、キャパシタンスなど

701 カラーフィルタ

702 Si-CCD もしくはSi CMOSセンサ

1001 電極

1002 受光層（有機半導体）

1003 p層

1004 n層

1005 i層

1006 多層構造

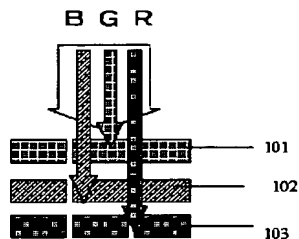
1101 有機半導体からなる第1の受光部

1102 a-Siからなる第2、第3の受光部 p-I-n-I-p構造

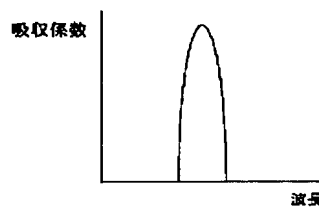
1103 ガラス基板

1104 a-SiからなるTFT、キャパシタなど

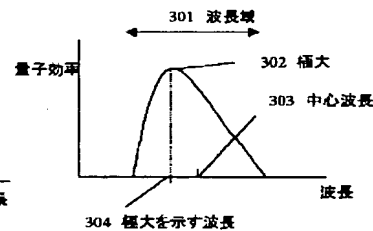
【図1】



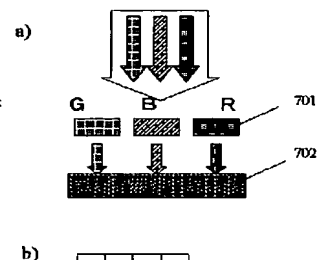
【図2】



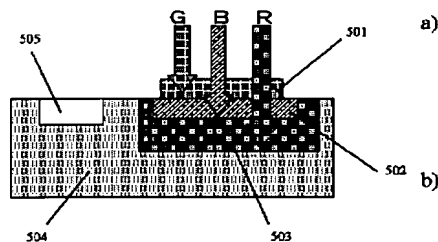
【図3】



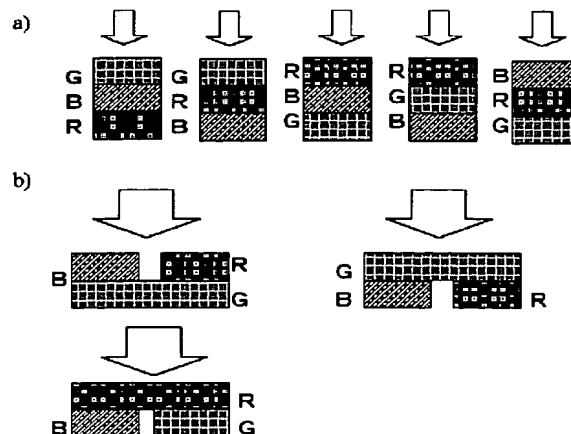
【図7】



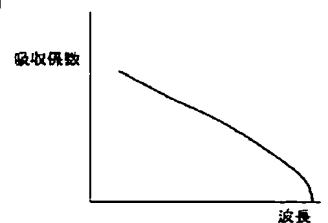
【図5】



【図6】

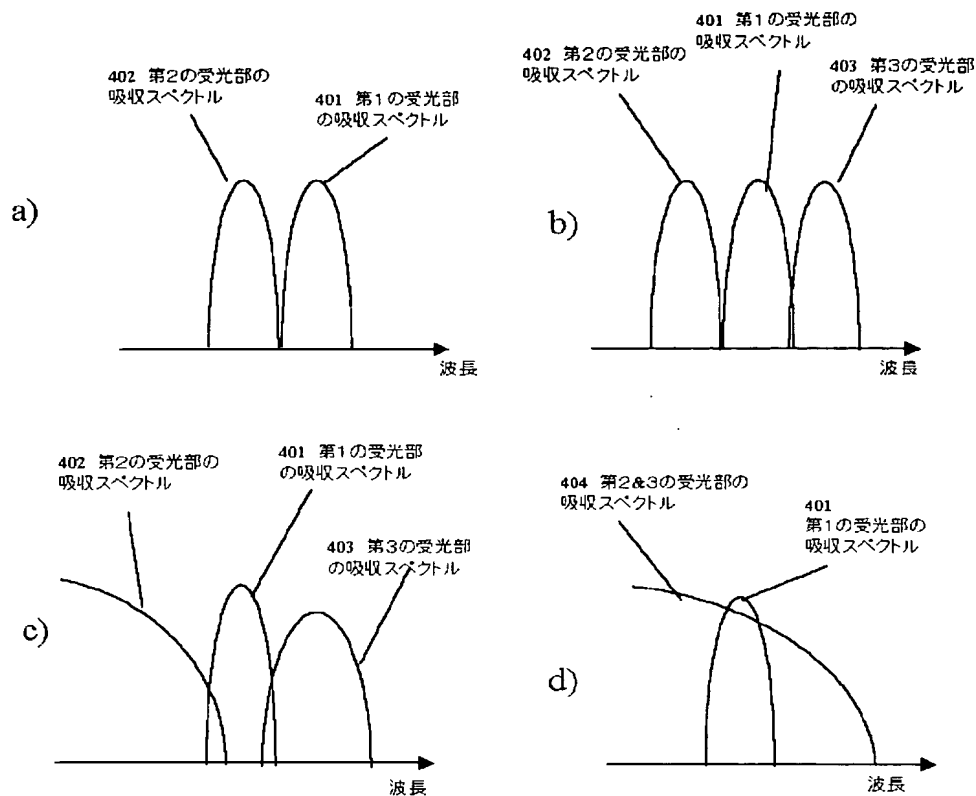


【図8】

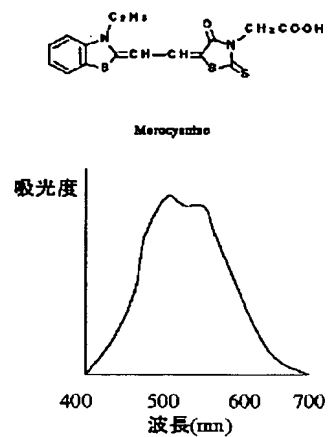


(11)

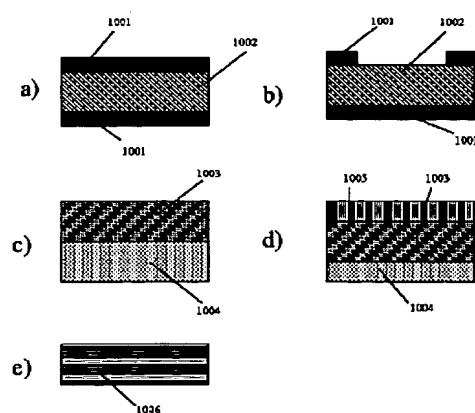
【図4】



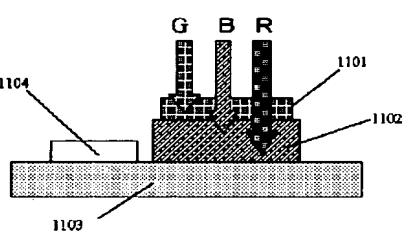
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
H04N 5/335  
9/07

識別記号

F I  
H01L 31/10

テーマコード(参考)  
D

(12)

Fターム(参考) 4M118 AA01 AA05 AB01 BA05 BA12  
BA13 BA14 CA05 CA15 CB02  
CB05 CB06 CB20 DA03 FA06  
FB03 FB09 FB13 GC08 GC09  
GC14  
5C024 CX11 CY47 EX01 GX07 GY04  
GY31  
5C065 AA01 AA03 BB13 BB42 CC01  
DD07 DD15  
5F049 MB08 NA10 NA19 NB05 PA05  
PA08 QA07 RA02 SS03 SZ08  
SZ10 WA03  
5F088 AB07 AB11 BA01 BA03 BB03  
DA20 EA04 FA04 FA05 FA06  
GA01 LA03